# COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

### DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

### SÉANCE DU LUNDI 22 AOUT 1892.

PRÉSIDÉE PAR M. DUCHARTRE.

#### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — Chaleur de combustion de divers composés chlorés;
par MM. Berthelot et Matignon.

« Nous avons examiné, dans une recherche précédente, les composés chlorés dérivés des carbures d'hydrogène fondamentaux, tels que la benzine, l'éthane, l'éthylène, le formène, et comparé les quantités de chaleur développées par la substitution du chlore à l'hydrogène. Nous nous proposons aujourd'hui d'étendre cette comparaison à des composés doués d'une autre fonction chimique, la fonction acide.

» 1. Acide monochloracetique: C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>Cl O<sup>2</sup> = 94gr, 5. — Le corps était cristallisé. Il a été rectifié à point fixe et l'on en a vérifié la composition exacte, par un dosage de chlore et un essai alcalimétrique. La combustion a été faite dans la bombe, en ajoutant au produit la moitié de son poids de camphre et en opérant en présence de l'acide arsénieux, confor-

46

mément à la méthode exposée précédemment. Deux combustions ont donné, pour 1 molécule

 $+174^{\text{Cal}}, 2 \text{ à v. c.}; +173^{\text{Cal}}, 9 \text{ à p. c.},$ 

la réaction étant la suivante

 $C^2H^3ClO^2 + \frac{3}{2}O^2 + eau = 2CO^2gaz + H^2Oliq. + HCl$  étendu.

Dès lors

$$C^2 + H^3 + CI + O^2 = C^2H^3CIO^2$$
 crist..... +123<sup>Cal</sup>, o

on a encore

$$C^2H^4O^2$$
 crist. +  $Cl^2 = C^2H^3ClO^2$  crist. +  $HCl$  gaz. . . . +  $25^{Cal}$ , 3

- » 2. Acide trichloracétique : C<sup>2</sup> HCl<sup>3</sup> O<sup>2</sup> = 163<sup>gr</sup>, 5. Le corps était cristallisé et pur, d'après les analyses.
- » La combustion exige un poids de camphre notable et même supérieur à celui de l'acide trichloracétique; sinon il se produit du chlore libre, en quantité trop considérable pour que l'absorption rapide puisse en être effectuée par l'acide arsénieux : nous rejetons d'ailleurs tout résultat où les gaz de la bombe, après l'expérience, renferment la moindre trace de chlore libre. Trois combustions ont donné

$$+106^{\text{Cal}}, 3 \text{ à v. c.}; +105^{\text{Cal}}, 4 \text{ à p. c.}$$

la réaction étant

$$C^2HCl^3O^2 + H^2O + O + eau = 2CO^2gaz + 3HCl$$
 étendu.

» Dès lors, on a pour la chaleur de formation

$$C^2 + H + Cl^3 + O^2 = C^2HCl^3O^2$$
 crist..... +132<sup>Cal</sup>, 1

» On a encore pour la chaleur de substitution

C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> crist. + 3Cl<sup>2</sup> = C<sup>2</sup>HCl<sup>3</sup>O<sup>2</sup> crist. + 3HCl gaz .... + 
$$78^{\text{Cal}}$$
, 4 c'est-à-dire..... +  $26^{\text{Cal}}$ , 1 × 3

» Les valeurs + 25,3 et + 26,1 peuvent être regardées comme presque identiques. Elles sont voisines des chaleurs de substitution dans la série forménique. Soit :

+ 32,3 pour Cl substitué (chlorure de méthyle),

+ 29,1  $\times$  2 pour Cl² substitué (chlorure de méthylène),

 $+27.7 \times 3$  pour Cl³ substitué (chloroforme),

+ 29,1 × 4 pour Cl4 substitué (perchlorure de carbone);

ces quatre dernières données étant rapportées à l'état gazeux. Seulement les substitutions dans le groupe acétique dégageraient un peu moins de chaleur que dans le formène, probablement en raison de la présence de l'oxygène, qui accroît le caractère électronégatif du composé. Dans la série de la benzine, les nombres sont, au contraire, plus forts, tout en conservant le même ordre de grandeur relative. Comparons encore la décomposition pyrogénée des acides acétiques:

C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup>	crist. =	CH4+CO2	Cal I
		CH <sup>3</sup> Cl gaz + CO <sup>2</sup>	
C <sup>2</sup> H Cl <sup>3</sup> O <sup>2</sup>	crist. =	$CH Cl^3 gaz + CO^2$	+1,9

- » Ces réactions répondraient donc à des valeurs thermiques presque nulles. Mais, si on les suppose effectuées sur les corps gazeux, ce qui est la condition véritable, il convient d'ajouter aux valeurs précédentes les chaleurs de fusion et de vaporisation des acides. Pour l'acide acétique proprement dit, cela fait  $+7^{\text{Cal}}$ ,6, et même  $+12^{\text{Cal}}$ ,4, si l'on opère à une température où la vapeur acétique possède sa densité normale (¹). La réaction qui dédouble l'acide acétique gazeux est donc exothermique et doit dégager une quantité de chaleur voisine de  $+12^{\text{Cal}}$ : une conclusion analogue, quant au sens du phénomène, s'applique aux acides acétiques chlorés.
- » 3. Triméthylène chloré, C³H⁴Cl²=111gr. M. Bruhl nous a prié d'examiner la chaleur de combustion de ce corps, remarquable à cause du caractère cyclique attribué à la formule du triméthylène, et qui offre des particularités intéressantes dans ses propriétés physiques.

» L'échantillon que le savant allemand nous a adressé était contenu dans un tube scellé, très blanc et de belle apparence.

» Pour écarter tout mécompte, nous y avons dosé le carbone et l'hydrogène, qui ont été trouvés conformes à la formule.

» Les combustions dans la bombe calorimétrique ont été faites en pré-

<sup>(</sup>¹) Voir les déterminations de MM. Berthelot et Ogier sur les chaleurs spécifiques des acides hypoazotique et acétique gazeux (Annales de Chimie et de Physique, 5° série, t. XXX, p. 409). Ces déterminations mesurent le travail accompli dans les changements d'état moléculaire des vapeurs anormales : elles semblent avoir été ignorées des savants qui ont étudié dans ces derniers temps l'acide hypoazotique à ce point de vue.

sence d'un poids à peu près égal de camphre, et elles ont bien marché.

- » Les écarts de la moyenne n'atteignent pas un centième, soit \( \frac{1}{300} \) du chiffre brut de ces expériences, en raison de la chaleur due au camphre.
  - » On en déduit pour la réaction

C³H³Cl²liq. 
$$+\frac{7}{2}$$
O² + eau = 3CO² + H²O + 2H Cl étendu :   
+432<sup>Cal</sup>, 8 à v. c.; +433<sup>Cal</sup>, 1 à pr. c.

» La chaleur de formation par les éléments

$$C^3$$
 diam. +  $H^4$  +  $Cl^2$  =  $C^3H^4Cl^2$  liq..... -  $2^{Cal}$ , 6

» Pour le corps gazeux, on aurait un nombre voisin de —10<sup>Cal</sup>. La substitution de Cl² à H² dans le carbure générateur C³ H³ dégagera, dès lors, +34<sup>Cal</sup> — x; x étant la chaleur de formation de ce carbure par les éléments. Pour ramener la substitution à une valeur analogue à celle des autres séries, il paraît nécessaire d'admettre une valeur négative considérable pour la chaleur de formation du carbure, laquelle est d'ailleurs controversée. Nous reviendrons sur ce point. »

## CHIMIE ORGANIQUE. — Sur l'acide glyoxylique ou dioxyacetique, par MM. Berthelot et Matignon.

« Acide glyoxylique C²H²O³, H²O = 92. — M. Genvresse ayant eu l'obligeance de nous remettre un échantillon cristallisé, aussi pur que possible, de cet acide, dont la préparation est si délicate, nous en avons mesuré la chaleur de combustion. Nous avons commencé par analyser notre échantillon, après exposition prolongée dans le vide sur l'acide sulfurique.

» Il a fourni:

» Ces nombres sont voisins de la formule admise C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O<sup>4</sup>, laquelle exige

C = 26,08, H = 4,34.

- » Mais ils donnent plus de carbone et moins d'hydrogène : ce qui accuse une déshydratation partielle, le corps tendant à se rapprocher de la formule C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. La composition brute de l'échantillon répondait à C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O<sup>3</sup> + 0,787H<sup>2</sup>O.
- » On a brûlé le corps et l'on a admis dans les calculs que l'addition de 0,213H<sup>2</sup>O, perdue par dissociation de l'hydrate, ne dégagerait pas une quantité notable de chaleur. La combustion a été exécutée en ajoutant au corps le tiers de son poids de camphre, en raison de la difficulté de brûler seul un corps aussi oxygéné.
  - » Nous avons obtenu pour 1gr de matière :

$$\begin{array}{c|c} 1442^{cal}, 1 \\ 1463^{cal}, 1 \end{array}$$
 Moyenne: 1452,6.

» Pour le poids moléculaire C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, 0,787H<sup>2</sup>O, ou, par hypothèse. C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, H<sup>2</sup>O, on a

$$+ 128^{\text{Cal}}$$
, 1 à v. c.;  $+ 127^{\text{Cal}}$ , 5 à p. c.  
 $C^2 + H^4 + O^4 = C^2 H^4 O^4$  cristallisé :  $+ 199^{\text{Cal}}$ , 1,  
 $C^2 + H^2 + O^3 + H^2 O$  solide =  $C^2 H^2 O^3$ ,  $H^2 O : + 128^{\text{Cal}}$ , 7.

- » Ces nombres donnent lieu à quelques comparaisons dignes d'intérêt au point de vue des changements successifs introduits par l'addition de l'oxygène dans la fonction chimique : un carbure pouvant être ainsi changé en alcool [substitution de H² par H²O, ou, si l'on aime mieux, de H par HO (hydroxyle)], en aldéhyde [substitution de H² par O (équivalents égaux), ou, si l'on aime mieux, de CH³ par COH], en acide [substitution de H² par O² (volumes égaux), ou, si l'on aime mieux, de CH³ ou COH par CO. OH].
- » La même suite de réactions, appliquée à un acide monobasique, le change en acide alcool, en acide aldéhyde, puis en acide bibasique.
  - » Examinons les effets thermiques correspondants.
- » A partir d'un carbure, tel que l'éthane, nous envisagerons tous les corps dans l'état gazeux, qui est le terme de comparaison le plus certain:

$$\begin{array}{lll} C^2H^6 + O = C^2H^6O \ (alcool\ gazeux) : + 34^{Ga1}, 6 & + 34^{Ga1}, 6 & + 34^{Ga1}, 6 \\ C^2H^6 + O^2 = C^2H^4O \ (ald\acute{e}hyde) + H^2O : + 86, 1\ ou + 42, 55 \times 2; \\ c'est-\grave{a}-dire\ pour\ la\ seconde\ oxydation & + 51, 5 \\ C^2H^6 + O^3 = C^2H^4O^2 \ (acide\ ac\acute{e}tique) + H^2O : + 146, 1\ ou \\ + 48, 7 \times 3; c'est-\grave{a}-dire\ pour\ la\ derni\`{e}re\ oxydation & + 60, 0 \\ \end{array}$$

» Les quantités de chaleur dégagées croissent, à mesure que le rôle

électronégatif du composé devient plus prononcé; la dernière est très voisine de la chaleur de combustion de l'hydrogène, avec formation d'eau gazeuse: +59,2.

» Nous ne possèdons pas de données assez certaines ou complètes pour suivre la même série de réactions dans l'état gazeux avec d'autres carbures

d'hydrogène.

» Observons encore que le pouvoir calorifique de l'oxygène dans l'oxydation de l'éthane est arrivé à un maximum, lors de la formation de l'acide acétique. La combustion totale de ce carbure dégageait

$$C^{2}H^{6} + O^{7} = 2CO^{2} + 3H^{2}O(\text{gazeux}) : +341,0$$
; ou 48,7 × 7,

c'est-à-dire la même dose de chaleur pour le même poids d'oxygène.

» Nous allons suivre ces comparaisons, dans la seconde série des oxydations, en prenant l'acide acétique comme point de départ et en formant les fonctions complexes. Seulement, les nouveaux composés n'étant pas susceptibles d'être étudiés régulièrement dans l'état gazeux, nous adopterons, pour cette seconde série, l'état solide et cristallisé comme terme méthodique des comparaisons, tous les corps réagissants et produits y étant supposés amenés.

$$C^2H^4O^2$$
 (acide acétique)  $+O=C^2H^4O^3$  (acide glycolique):  $+20^{Cal}$ , 6..  $+20^{Cal}$ , 7..  $+20^{Cal}$ , 6..  $+20^{Cal}$ , 7..  $+20^{Cal}$ , 8..  $+20^{Cal}$ , 6..  $+20^{Cal}$ , 7..  $+20^{Cal}$ , 8..  $+20^{Cal}$ , 8..  $+20^{Cal}$ , 8..  $+20^{Cal}$ , 9..  $+20^{Ca}$ 

Si l'on regarde l'acide comme répondant à la formule C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O<sup>3</sup> + H<sup>2</sup>O, ce nombre comprendra en plus la chaleur dégagée par l'union de l'eau (solide) avec l'acide véritable.

$$C^2H^4O^2 + O^3 = C^2H^2O^4$$
 (acide oxalique) +  $H^2O$  (solide): + 148,3 ou 49,4 × 3; c'est-à-dire pour la dernière oxydation..... + 68,9

- » Ici encore les chaleurs dégagées croissent, à mesure que le rôle négatif du composé devient plus caractérisé et le dernier chiffre est très voisin de la chaleur de combustion de l'hydrogène avec formation d'eau solide : + 70<sup>Cal</sup>, 4.
- » Dans les autres séries, les comparaisons sont moins régulières, l'état des corps n'étant pas toujours comparable. Cependant les mêmes conclusions générales subsistent, avec des différences plus ou moins prononcées dans les valeurs numériques.

» Citons, par exemple, les corps suivants :

$$\begin{array}{l} C^{3}H^{6}O^{2}\ (ac.\ propionique\ liquide) + O \\ = C^{2}H^{6}O^{3}\ (ac.\ lactique\ liquide) \dots \\ + 45,3 \\ C^{3}H^{6}O^{2} + O^{2} = C^{3}H^{4}O^{3} + H^{2}O\ (inconnue). \\ C^{3}H^{6}O^{2} + O^{3} \\ = C^{3}H^{4}O^{4}\ (ac.\ malonique\ sol.) + H^{2}O\ (sol.) \\ + 168,7\ ou\ +56,2\times3 \\ c'est-\grave{a}-dire,\ pour\ les\ deux\ dernières\ oxydations\ réunies \dots \\ + 123,4\ ou \\ + 61,7\times2 \\ C^{3}H^{4}O^{4}\ (acide\ malonique\ solide) + O \\ = C^{3}H^{4}O^{5}\ (acide\ tartronique\ solide) \dots \\ + 34,2 \\ - 2^{3}H^{4}O^{4}+O^{2}=C^{3}H^{4}O^{6}\ (ac.\ mésoxalique\ solide) \\ - 71,8\ ou\ +35,9\times2 \\ c'est-\grave{a}-dire\ pour\ la\ dernière\ oxydation \dots \\ + 37,6 \\ C^{2}H^{4}O^{4}+O^{3}\ (inconnue). \\ C^{3}H^{4}O^{4}+O^{4}=3\ CO^{2}\ solide + 2\ H^{2}O\ solide \dots \\ + 241,2 \\ + 60,3\times4 \\ \end{array}$$

» La progression est analogue. En général, la substitution de H par HO (hydroxyle), avec production de fonction alcoolique, dégage des nombres qui oscillent entre 35<sup>Cal</sup> et 45<sup>Cal</sup>: la valeur relative à l'acide glycollique (+20,6) étant la plus petite qui soit connue, comme il arrive souvent pour les termes les moins riches en carbone des séries organiques. Mais la signification générale des observations n'en demeure pas moins caractérisée. »

### MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

- M. J. Camus adresse de Turin, un Mémoire « Sur la périphérie de l'ellipse ».

  (Commissaires : MM. J. Bertrand, Darboux.)
- M. P. MARONE adresse une Note, écrite en italien, « Sur une nouvelle méthode pour préserver la vigne contre l'action des Cryptogames, du Peronospora, du Phylloxera, etc. ».

(Renvoi à la Commission du Phylloxera.)

#### CORRESPONDANCE

- M. Pasteur, en présentant à l'Académie un Ouvrage de M. le D<sup>r</sup> Daremberg, intitulé : « Le choléra, ses causes, moyens de s'en préserver », appelle l'attention sur les points suivants ·
- » M. le D<sup>r</sup> Daremberg, dans un des principaux Chapitres de son Livre, s'élève avec une grande force contre la pollution des cours d'eau par les eaux d'égouts, et également contre la pollution du sol par l'épandage de ces eaux sur des terrains cultivés. Il pense que les germes du choléra, sous forme du bacille qui le provoque, peuvent séjourner vivants et virulents pendant plusieurs années dans le sol et amener, ultérieurement, des foyers cholériques. Le choléra actuel de la banlieue de Paris proviendrait de germes cholériques ainsi conservés depuis la dernière épidémie de 1884.

» M. le D<sup>r</sup> Daremberg, au cours de son Livre, cite les expériences qui ont été récemment faites pour arriver à préserver du choléra les animaux et même les hommes. »

## THERMOCHIMIE. — Étude thermochimique de certains corps organiques à fonction mixte. Note de M. Léo Vignon.

- « Des travaux récents ont montré que la méthode thermochimique est capable de fournir des données précieuses, autant pour la détermination des fonctions chimiques que pour la distinction des isoméries.
- » Je me suis proposé, dans ce travail, d'aborder l'étude de certains corps à fonctions mixtes, et d'examiner en particulier trois substances organiques présentant d'étroites analogies, au point de vue du type initial, des modes de formation et des propriétés finales. Ces trois corps dérivent du diphénylméthane CH<sup>2</sup>(C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>)<sup>2</sup>.
  - » Ce sont:
  - » a. Le tétraméthyldiamidodiphénylméthane,

» b. La tétraméthyldiamidobenzènecétone,

 $CO = \frac{C^6 H^4 N (CH^3)^2}{C^6 H^4 N (CH^3)^2}$ 

» c. La tétraméthyldiamidothiobenzènecétone,

$${\rm CS} \frac{({\rm C^6\,H^4\,N}\,(\,CH^3\,)^2}{{\rm C^6\,H^4\,N}\,(\,CH^3\,)^2}\,.$$

» Quel que soit le sens attaché aux formules schématiques que nous venons d'écrire, on est autorisé à dire, par les modes de formation de ces corps, qu'ils diffèrent entre eux seulement par les noyaux

$$CH^2=$$
,  $CO=$ ,  $CS=$ .

- » En effet, ces trois substances sont obtenues à partir de 2 molécules de diméthylaniline C<sup>0</sup> H<sup>5</sup>N(CH<sup>3</sup>)<sup>2</sup>:
  - » a. La base carbure  $(CH^2R^2)$  par l'action de la formaldéhyde  $HCH[\overline{O}]$ ;
- » b. La base cétone (COR²) par l'action de l'oxychlorure de carbone CO $|\overline{\text{Cl}^2}|$ ;
- » c. La base thiocétone (CSR²) par l'action de l'acide chlorosulfureux CS Cl².
- » Les échantillons sur lesquels j'ai opéré étaient purs. Ils représentaient les bases libres, purifiées par plusieurs cristallisations, renfermant encore de petites quantités d'eau et d'acide chlorhydrique qui ont été dosés et dont on a tenu compte dans les calculs :

	Aq pour 100.	HCl pour 100.
$CH^2R^2$	0,40	0,27
$COR^2 \dots$	0,44	0,18
CSR <sup>2</sup>	0,80	0,36

» Les points de fusion étaient :

CH <sup>2</sup> R <sup>2</sup>	82°- 83°C.
$COR^2$	172°-173°C.
CSR <sup>2</sup>	192°-193°C.

- » Ces préliminaires étant fixés, j'ai mesuré les quantités de chaleur dégagées dans le calorimètre pour une molécule de chacune des trois bases, mise successivement en contact avec 1, 2, 3 molécules d'acide chlorhydrique.
  - » Les bases solides (1) (1/20 de molécule comptée en grammes) ont d'abord été

<sup>» (1)</sup> Ces bases sont insolubles dans l'eau, les chlorhydrates sont très peu solubles. C. R., 1892, 2° Semestre. (T. CXV, N° 8.)

mises en contact avec de l'eau, puis avec des quantités voulues de solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1 mol. HCl en gr. + eau = 4lit). Voici les résultats:

» Quantité de chaleur dégagée vers 18°, par l'action de 1, 2, 3 molécules HCl

(HCl en gr. = 4lit) sur 1 molécule des bases solides :

	Cal		
1º Tétraméthyldiamidodiphénylméthane + Aq dégage +0,			
$CH_{2}/C^{6}H^{4}N(CH^{3})^{2}$	+ 1re molécule HCl dégage +3,50		
$ m CH^2 iggreep \!$	+ 2° molécule HCl dégage +2,35		
	+ 3° molécule HCl dégage +0,61		
2º Tétraméthyldiamidobenzènecétone	+ Aq dégage +0,26		
	+ 1re molécule HCl dégage +0,87		
$CO < \frac{C^6 H^4 N (CH^3)^2}{C^6 H^4 N (CH^3)^2}$	+ 2° molécule HCl dégage +0,00		
	+ 3° molécule HCl dégage +0,00		
3º Tétraméthyldiamidothiobenzènecétone + Aq			
	+ 1re molécule HCl dégage +1,35		
$ ext{CS} igg( rac{ ext{C}^6   ext{H}^4  ext{N}  ( ext{CH}^3)^2}{ ext{C}^6   ext{H}^4  ext{N}  ( ext{CH}^3)^2}$	(L'addition d'une 2° molécule HCl amène		
	un dégagement d'H2S avec formation		
	de la base COR <sup>2</sup> )		

» Les chlorhydrates formés étant peu solubles, on ne peut comparer les résultats thermiques obtenus à ceux que donne la diméthylaniline (¹), mais ces chiffres sont comparables pour les trois bases examinées.

» La présence du groupement cétonique CO= annule sensiblement les fonctions basiques dans la base COR<sup>2</sup>; le groupement thiocétonique CS = laisse subsister partiellement ces fonctions. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Dosage de la peptone, par précipitation à l'état de peptonate de mercure. Note de M. L.-A. HALLOPEAU, présentée par M. Guyon.

« Les méthodes employées jusqu'à présent pour le dosage de la peptone n'ont pas encore acquis toute la précision nécessaire. Le dosage par le polarimètre n'est possible qu'avec des solutions de peptone concentrées, et quand on connaît la nature de la peptone à analyser, car le pouvoir rotatoire varie avec la dilution de la liqueur et n'est pas le même pour les diverses variétés de peptone. La précipitation de la solution de peptone très concentrée par l'alcool absolu n'est jamais bien complète, et, d'autre part, l'alcool absolu précipite des sels contenus dans le liquide. Le pro-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 18 juin 1888.

cédé colorimétrique, qui évalue la quantité de peptone par l'intensité de la coloration que donnent dans les solutions de peptone le sulfate de cuivre et la soude, est d'un emploi très délicat. Enfin, la méthode d'analyse des peptones par le dosage de l'azote qu'elles renferment, tout en étant plus exacte que les précédentes, est encore, néanmoins, longue et indirecte.

- » La méthode nouvelle que je propose pour le dosage de la peptone consiste à précipiter la solution de peptone, exempte d'autres albuminoïdes, par un grand excès de nitrate mercurique; la solution doit être neutre ou très légèrement acide.
- » Dans ces conditions, le précipité de peptonate de mercure, blanc, floconneux et volumineux, tombe presque immédiatement au fond du vase. On le laisse déposer pendant dix-huit à vingt-quatre heures, jusqu'à ce que le liquide surnageant soit limpide. On verse alors sur un filtre taré la liqueur, puis le précipité, qu'on lave à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'hydrogène sulfuré. L'augmentation de poids du filtre, séché à 106°-108°, représente le poids du peptonate de mercure; en multipliant ce poids par le coefficient 0,666, on obtient celui de la peptone correspondante. Pour déterminer ce coefficient, j'ai précipité par le nitrate mercurique une quantité connue de peptone pure et sèche, préparée par la méthode d'Henninger; j'ai pesé le peptonate de mercure ainsi formé, et j'ai calculé le rapport entre la peptone employée et le peptonate de mercure précipité. Je m'étais assuré, au préalable, par une combustion, de la pureté de la peptone qui m'a servi de point de départ.
- » On peut vérifier que la précipitation par le nitrate mercurique est complète, en recherchant la peptone dans les liqueurs filtrées, au moyen de l'acide phosphomolybdique, qui ne doit pas donner de précipité.
- » Le nitrate mercurique qui sert à la précipitation est facile à préparer avec le nitrate mercurique pur du commerce. Celui-ci renfermant un excès d'acide nitrique libre, qui redissout partiellement le peptonate de mercure, il faut l'en débarrasser de la façon suivante:
- » 1008 de nitrate mercurique pur sont chauffés au bain-marie avec 11t d'eau, pendant quinze à vingt minutes. La liqueur filtrée est portée presque à l'ébullition dans une capsule de porcelaine. A ce moment, on ajoute, en agitant, quelques gouttes de carbonate de soude, jusqu'à ce que le précipité d'oxyde de mercure formé ne se redissolve plus. On filtre et l'on étend la liqueur à 11t.
- » Je me suis assuré que la présence des chlorures, dans les proportions où on les trouve dans les peptones commerciales et dans les sucs gastriques, ne gêne point le dosage de la peptone, à condition d'employer pour la précipitation un grand excès de nitrate mercurique. En effet, le

chlorure de sodium et le nitrate mercurique se décomposent mutuellement en donnant naissance à du sublimé, qui précipite la peptone très incomplètement et ne peut pas être utilisé pour le dosage, comme l'expérience me l'a démontré. Il est donc nécessaire de verser, dans la solution de peptone, une quantité de nitrate mercurique assez grande pour qu'il reste toujours un excès de nitrate, même après la transformation partielle de ce nitrate en chlorure.

- » Lorsque la liqueur à analyser renferme d'autres albuminoïdes, ce qui est le cas du suc gastrique et de la plupart des peptones commerciales, il faut, avant de précipiter la peptone, les éliminer par le procédé suivant, qui permet aussi de les doser :
- » Le liquide, supposé acide par l'acide chlorhydrique, est neutralisé exactement par du carbonate de soude. La syntonine se précipite : on la recueille sur un filtre taré, et on la lave à l'eau froide. L'augmentation de poids du filtre séché à 105° représente le poids de la syntonine.
- » La liqueur filtrée, additionnée d'une goutte d'acide acétique, est mise à chauffer au bain-marie pendant une demi-heure. Il se précipite des flocons d'albumine, qu'on recueille sur un filtre taré et qu'on dose par la méthode ordinaire.
- » On ajoute, au liquide filtré, de l'acide nitrique goutte à goutte. Dès qu'il se produit un trouble, on cesse l'addition d'acide; on agite un instant, puis on laisse reposer le précipité d'hémialbumose qui s'est formé. Celui-ci est jeté sur un filtre et lavé avec un peu d'eau additionnée d'une très petite quantité d'acide nitrique. La liqueur filtrée renferme la peptone. On peut, à la rigueur, doser l'hémialbumose restée sur le filtre, en la dissolvant dans un excès d'acide nitrique, neutralisant presque absolument la solution et la saturant par du chlorure de sodium en poudre; l'hémialbumose se précipite et peut être pesée.
- » La liqueur filtrée, débarrassée de l'albumine, de la syntonine et de l'hémialbumose, est neutralisée presque complètement par du carbonate de soude et additionnée de son volume environ de solution de nitrate mercurique, pour précipiter la peptone.
- » Tel est, aussi rapidement que possible, le résumé de ma méthode de dosage de la peptone, par précipitation à l'état de peptonate de mercure. Je compte l'appliquer à l'étude des peptones, des pepsines et du suc gastrique (1). »

<sup>(1)</sup> Travail fait au laboratoire de M. A. Gautier, à la Faculté de Médecine.

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — L'étiologie d'une enzootie des moutons, dénommée Carceag en Roumanie. Note de M. V. Babes, transmise par M. A. Chauveau.

« J'ai eu l'honneur d'exposer à l'Académie, au mois de novembre 1888, l'étiologie de la maladie la plus répandue et la plus grave des bœufs en Roumanie, que j'ai nommée hémoglobinurie microbienne des bœufs. Depuis, je me suis convaincu que l'épizootie peut-être la plus grave des bœufs en Amérique, la fièvre du Texas, reconnaît comme cause un parasite analogue, décrit plus tard par M. Th. Smith. Le parasite possède la plupart des caractères des bactéries, mais son aspect à l'état vivant, son siège dans les globules rouges, l'impossibilité ou la grande difficulté de sa culture, de même que certains de ses caractères morphologiques, rappellent les protozoaires les plus simples : j'ai proposé de classer ce microbe, tout en lui donnant une place rapprochée de celle des bactéries, dans un groupe intermédiaire entre les bactéries et les protozoaires. Ce groupe comprendrait l'hématococcus de l'hémoglobinurie du bœuf et celui de la fièvre du Texas, très rapprochée, peut-être même identique.

» Aujourd'hui, je suis en mesure de pouvoir augmenter le nombre de ces parasites curieux et de grande importance économique. C'est dans une maladie des moutons, qui occupe en Roumanie un terrain plus restreint que l'hémoglobinurie du bœuf, mais avec laquelle elle coïncide dans certaines localités, que j'ai trouvé un nouveau représentant de ces parasites. Cette maladie, nommée Carceag, est limitée aux parties marécageuses du bas Danube, et en particulier aux îles très fertiles et souvent submergées du Danube. C'est là que viennent, avec leurs troupeaux, non seulement les bergers de la Roumanie, mais aussi ceux de la Transylvanie, de sorte

qu'on y trouve toujours des centaines de milliers de moutons.

» Dans certaines années, surtout aux mois de mai et de juin, on observe chez ces moutons une grande mortalité : il est très commun que la dixième et même la cinquième partie des troupeaux succombent à une maladie fébrile, commençant par des frissons, par l'inappétance, par l'abattement. Les moutons restent couchés, poussent des sons plaintifs, ont des selles hémorragiques, souvent diarrhéiques, et parfois une vraie hémoglobinurie. La moitié environ des animaux malades meurt le deuxième, le troisième jour de la maladie, tandis que le reste se rétablit lentement, présentant une convalescence de plusieurs semaines.

- » En faisant l'autopsie des animaux tombés, on observe souvent une espèce d'œdème jaune du tissu conjonctif et surtout du médiastin et du péritoine. La musculature du squelette et du cœur est pâle, flasque et friable. Les muqueuses du pharynx, de l'estomac et des intestins grêles sont hypérémiées et souvent hémorragiques. Les poumons présentent des lobules périphériques, pneumoniques. La rate est peu hypertrophiée et ramollie, hypérémique. Le foie et les reins sont pâles et friables. Le péritoine, les plèvres et le péricarde sont ordinairement parsemés d'ecchymoses. La muqueuse intestinale est hypérémique et ecchymosée. Le rectum renferme des masses fécales, dures ou molles, mêlées avec du sang; sa muqueuse est toujours le siège d'érosions hémorragiques le long des plis, et dont la base est souvent couverte d'une escharre de tissu nécrotique, pulpeux ou sec, d'une couleur brune foncée sale. Il s'agit donc d'une maladie aiguë, fébrile avec hémorragies et œdèmes, et surtout avec une inflammation hémorragique et souvent nécrotique du rectum. En examinant le sang, on trouve dans la circulation générale un peu de leucocytose; dans une partie des globules rouges, existent des cocci ronds, immobiles, qui se colorent bien avec le violet de méthyle, moins bien par le bleu de méthylène, d'un diamètre de 0,5 μ-0,6 μ, présentant parfois une ligne transversale, comme un commencement de division; rarement on trouve deux corpuscules dans une hématie. Les hématies renfermant le parasite sont surtout fréquentes dans la rate et dans les œdèmes hémorragiques des séreuses. Dans la rate, ce sont surtout les globules rouges entourant les grandes cellules de la pulpe qui renferment des parasites. Parmi les lésions fines des organes, nous mentionnerons une néphrite parenchymateuse, avec des masses coagulées dans la lumière des tubes, et une certaine quantité de leucocytes autour des vaisseaux du rein et du foie.
- » Il faut remarquer que les agneaux ne gagnent pas la maladie, et que les moutons indigènes sont plus réfractaires à la maladie que ceux qui arrivent des régions où cette maladie n'existe pas.
- » En inoculant 10gr de sang de la rate à quatre moutons, nous avons obtenu, chez deux d'entre eux, le neuvième et le dixième jour après l'inoculation, une fièvre de 40°,5 à 41°, et un abattement comme dans la maladie naturelle. Le sang en circulation renfermait, en même temps, des globules rouges infectés par le parasite.
- » Les souris et les lapins inoculés avec le sang des animaux morts de la maladie ont survécu; deux lapins seulement ont présenté, huit jours après l'inoculation, un peu de fièvre.
  - » Malgré nos essais répétés, nous n'avons pas réussi à cultiver ce para-

site. D'après nos recherches, il est probable que la culture du parasite se fait dans les marais, dans certaines conditions météorologiques qui favorisent l'apparition de la maladie.

» Il résulte de ces recherches que l'hématococcus du mouton, tout en étant très rapproché de celui du bœuf, montre quelques différences en ce qui concerne la morphologie, la localisation et la marche de la maladie qu'il provoque. »

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — Sur une nouvelle fonction chimique du bacille-virgule du choléra asiatique. Note de M. J. Ferran. (Extrait.)

« .... On sait que le Bacillus mastitidis (Guillebeau α), les Streptococcus mastitidis sporadiæ, le Streptococcus scarlatinæ, le Bacillus diphteriæ, le Bacillus coli communis, le Bacillus ovale ilei, le Bacillus Gaffky, et le Bacillus Schardingerii. déterminent la fermentation du lait, en produisant, par leur action sur la lactose, de l'acide paralactique, avec cette particularité que certains le forment dextrogyre et d'autres lévogyre.

» Or, si l'on cultive le bacille-virgule dans du bouillon légèrement alcalin, contenant de la lactose, il produit de l'acide paralactique, en quantité suffisante pour donner au milieu une réaction franchement acide; le pouvoir rotatoire des sels que cet acide peut former nous est inconnu, mais nous l'étudions actuellement.

» Semé dans l'agar légèrement alcalin, contenant de la lactose et de la teinture bleue de tournesol, ce microbe rougit le milieu, grâce à

l'acide paralactique qu'il produit.

» Une culture faite dans du bouillon légèrement alcalin et lactosé, lorsqu'elle est restée en repos à la température de 30°C., présente, après cinq jours, un mycoderme flottant, composé de grands bacilles-virgules, dans l'intérieur desquels on voit une ou deux granulations très petites et réfringentes, pareilles à des spores; tout le protoplasme du bacille finit par disparaître, en laissant libres ces très petites granulations, qui se colorent fort bien avec le violet de méthyle.

» Le même bacille-virgule du choléra, semé dans une petite quantité de bouillon alcalin contenu dans des matras de grande capacité, peut vivre plus de trois ans, pourvu qu'un tampon de coton permette le renouvellement lent de l'air. Dans les mêmes conditions, avec la seule différence que le bouillon soit *lactosé*, la vie de ce microphyte s'éteint rapidement, à cause de l'acidité que lui-même produit dans le milieu.

» La végétation de ce microbe est toujours rapide, luxuriante, dans les bouillons ordinaires de culture; mais, s'ils contiennent de la lactose, elle l'est incomparablement davantage; les cultures, grâce à l'addition de cette substance, acquièrent, en quelques heures, une densité surprenante; mais la végétation cesse complètement aussitôt que le bouillon devient acide, et la vitalité du microbe ne tarde pas non plus à s'éteindre.

» Il appartient aux cliniciens et aux thérapeutes de déduire de ces faits les indications rationnelles qu'ils renferment pour le traitement de cette maladie. L'attention est maintenant appelée sur les ressemblances qu'il y a entre la fonction chimique de ce microbe-et celle du B. coli communis: leurs fonctions pathogènes se ressemblent en bien des cas; l'acide paralactique paralyse l'activité chimique des deux. Cet acide, qui est un précieux remède contre les diarrhées occasionnées par le B. coli, ne serait-il pas, par hasard, également efficace contre les diarrhées causées par le bacille-virgule?

» Il semble rationnel d'employer, contre le choléra, de l'acide lactique en limonade, et d'aider son action par le pouvoir anexosmotique que nous offre la morphine; cette substance empêcherait, peut-être, l'absorption des toxines et prolongerait l'action de l'acide lactique en s'opposant à sa rapide élimination. »

M. P. DE Gov adresse une Note relative à l'emploi d'un angle auxiliaire, pour la solution de divers problèmes de Géométrie.

La séance est levée à 3 heures et demie.

MB

ERRATA.

(Séance du 1er août 1892.)

Page 280, au lieu de M. Alphonse Dumoulin, lisez M. Alphonse Demoulin.